(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



1 18010 CHIGIGI XI BROTIC HOLL GRALI GRALI CHOLL ALL ALL GRALD BHAD HALD HOLL TOLIC HOLL GRALI HORL HOLL HOLL

(43) 国際公開日 2004 年7 月29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/063282 A1

(51) 国際特許分類7:

C08L 101/16, C08K 7/02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/000100

(22) 国際出願日:

2004年1月9日(09.01.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-003856 2003年1月10日 特願2003-407799 2003年12月5日

2003年1月10日(10.01.2003) JP 2003年12月5日(05.12.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気 株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP). (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 芹澤 慎 (SER-IZAWA, Shin) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 井上 和彦 (INOUE, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 位地正年 (LJI, Masatoshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

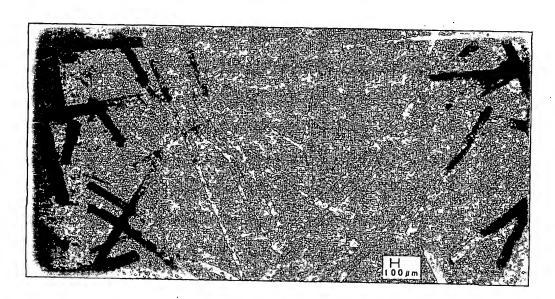
(74) 代理人: 丸山 隆夫 (MARUYAMA, Takao); 〒1700013 東京都豊島区東池袋2-38-23 SAMビル 3階 丸山特許 事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

/続葉有/

(54) Title: KENAF-FIBER-REINFORCED RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ケナフ繊維強化樹脂組成物



(57) Abstract: A fiber-reinforced resin composition suitable for production of molded items such as electrical and electronic apparatus products, etc. In particular, a biodegradable resin composition comprising kenaf fibers wherein the content of kenaf fibers is in the range of 10 to 50 mass%. The biodegradable resin is preferably a crystalline thermoplastic resin, especially preferably polylactic acid. The average fiber length (number average fiber length of fibers excluding fragments) of kenaf fibers is preferably in the range of 100 μ m to 20 mm, and the kenaf fibers preferably contain kenaf fibers of 300 μ m to 20 mm fiber length. The kenaf fibers are preferably fibers produced from the bast part of kenaf.

(57)要約: 電気・電子機器製品等の成形品の製造に適した繊維強化樹脂組成物を提供することにある。 ケナフ繊維を含有した生分解性樹脂組成物であって、ケナフ繊維の含有①を10~50買①%とすることにより、上記課題を解決した。このとき、生分解性樹脂が結晶性を有する熱可塑性樹脂であることが好まし

WO 2004/06328

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

く、特にポリ乳酸であることが好ましい。また、ケナフ繊維の平均繊維長(破砕片を除く繊維の数平均繊維長)が $100\mu m \sim 20mm$ であることが好ましく、また、ケナフ繊維が $300\mu m \sim 20mm$ の繊維長のケナフ繊維を含むことが好ましい。ケナフ繊維としては、ケナフの靭皮部から調製した繊維であることが好ましい。

1

明細書

ケナフ繊維強化樹脂組成物

技術分野

本発明は、電気・電子機器等の製品に用いられる繊維強化樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性、剛性等の物性バランスとコストに優れ、かつ環境適合性に優れた電気・電子機器の用途に適する、ケナフ繊維を生分解性樹脂中に含有した成形用樹脂組成物に関するものである。

<u>従来</u>技術

近年、電気・電子機器等製品の薄型・小型化に伴い、それらの製品を成形するための繊維強化樹脂組成物の需要が高まっている。一般的な繊維強化樹脂組成物には、ガラス繊維または炭素繊維が強化繊維として使用されている。これらの繊維は、耐熱性や強度の改良には効果的であるが、近年、環境を考慮した強化材として、植物素材が注目され始めている。

植物素材としては、パルプや植物繊維、ケナフ等の植物の粉砕物を、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に混合する技術が開示されている。例えば、熱可塑性樹脂系については、特許文献1~6および非特許文献1に示されているように、植物由来の繊維や植物の粉砕物と熱可塑性樹脂との組成物が開示されている。

特許文献1には、原形をとどめたまま破断又は切断したケナフ茎片80~50質量%(重量%)と合成樹脂20~50質量%(重量%)とからなるケナフ茎片含有樹脂組成物により、端材を発生させず、軽量かつ高剛性のアスペクト比の高いモールド成形体を提供できることが記載されている。

なお、ケナフは、ハイビスカス等と同じ仲間でアオイ科の一年生植物で、成長が速く、半年で高さ4~5m、幹の直系4~5cmにもなり、一番成長の速いときには1日で10cmぐらい伸びる。このようにケナフは、光合成速度が速いので二酸化炭素を多量に吸収できることから、二酸化炭素による

地球温暖化、森林破壊という地球問題を同時に解決する手段の一つとして注目されている。ケナフの茎は、茎の皮の繊維の靱皮部と茎の中心にある木質部とから構成されており、それぞれ異なる性質を有している。靱皮部はケナフの茎の3割(質量比)を占め、その特徴は、針葉樹の繊維に似て、長くて強度に優れている。ロープ、布、袋、紙等にはこの靱皮部の繊維が使われる。木質部はケナフの茎の7割(質量比)を占め、住居の補強材やカヌーの材料等となり、その特徴は広葉樹の繊維より短い。靱皮部と木質部を合わせた全茎部は広葉樹の繊維と似ており、高質の和紙風の紙にもなる。また、ケナフは、別名洋麻とも呼ばれている。

非特許文献1には、ケナフ靭皮から不織布を作製し、これを湿式法にてポリ乳酸と組み合わせた複合材料が、高力学特性および耐熱性を併せ持つことができると記載されている。

特許文献2には、パルプ30~55重量部を熱可塑性樹脂に含有させることにより、機械的強度および耐熱性が向上した転写具用の熱可塑性樹脂が開示されている。熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ABS樹脂が検討されている。

特許文献3には、平均繊維長が0.3~3.0mmであるケナフ等の天然 繊維からなるパルプを50質量%(重量%)以上含有する熱可塑性樹脂組成 物を用いた感光材料用容器が記載されている。そして、その感光材料用容器 が寸法安定性や廃棄特性に優れ、臭いもなく、写真性能への影響もないこと が記載されている。熱可塑性樹脂としては、石油樹脂、より具体的にはポリ オレフィン樹脂が検討されている。ポリオレフィン樹脂に植物繊維のみを配 合した組成物は、植物繊維の分散が均一になり難いこと、植物繊維の配合率 を減らすことで均一性は改善されるが剛性、寸法安定性、耐熱性、塗装性等 の物理特性が低下してしまうこと、そうした物理特性を達成するために植物 繊維の配合率を高めかつ分散性を改善するためにロジン又はその類似物と可 塑剤の組合せが極めて重要であること、等が示されている。

特許文献4には、繊維長が200μm以下に粉砕された植物繊維粉末1~30重量部、ポリ乳酸など脂肪族ポリエステル樹脂99~70重量部、さら

にアルカリ土類金属酸化物を含有する生分解性樹脂組成物が記載されている。 この樹脂組成物においては、安価な植物繊維を配合することで組成物として のコストを低減できることと、植物繊維の組成物としての生分解速度が向上 することが示されている。植物繊維の配合量が1質量%以下では発明の効果 が得られないこと、30質量%以上では組成物の流動性が低下し成形加工性 が不良となることも示されている。

特許文献 5 には、 $60\sim100$ メッシュ(150μ m $\sim250\mu$ m)に粉砕された藁等の植物繊維 $40\sim60$ 質量%(重量%)とポリ乳酸 $60\sim40$ 質量%(重量%)とを含有する樹脂組成物を用いることにより、従来廃棄処分としていた植物繊維を有効に利用する方法が開示されている。

特許文献6には、繊維長が3~10mmからなる硬質の麻繊維からなるセルロース繊維1~100質量部とポリ乳酸などの生分解性樹脂100質量部とを含有し、生分解性を損なうことなく機械的強度を向上させた複合材料が記載されている。

[特許文献1] 特許第3316211号公報(段落番号0004)

[特許文献2] 特開平6-239516号公報(段落番号0007)

[特許文献3] 特開2000-219812号公報(段落番号00 13~0020)

[特許文献4] 特開平10-273582号公報(段落番号000 5、0006、0011)

[特許文献 5] 特開 2 0 0 2 - 6 9 3 0 3 号公報 (段落番号 0 0 1 3 、 0 0 1 4)

[特許文献 6] 特開 2 0 0 1 - 3 3 5 7 1 0 号公報 (段落番号 0 0 0 3 、 0 0 0 4)

[非特許文献1] 西野孝、"新手法によるセルロースの複合化技術"、コンバーテック8月号、P36~39、2002年

発明が解決しようとする課題

電気・電子機器の外装材においては、強度等の単なる筺体としての物理的

な特性以外に、成形性等の製造上の要求ならびに美観(色合い・質感等)や 手触りなどのデザイン上の要求も満たすことが必要とされる。製造上の要求 としては、電気・電子機器製品等の外装材製造の汎用技術である射出成形法 に適用できること、すなわち成形温度で原料(繊維強化樹脂では樹脂分と繊維分の混合物)が流動可能であると共に、繊維分が樹脂中に均一に分散する こと、成形機内で組成物が詰まる等の問題を起こさないこと、等が挙げられ る。

しかしながら、従来のパルプや植物繊維、植物の粉砕物などで強化した樹脂組成物は、電気・電子機器等の成形体への適用が難しかった。例えば、特許文献1に記載された組成物では、使用されているケナフ茎片の繊維長が20~100mmと長く、ケナフの配合率が50~80質量%と高いので、強度の面では優れているが、電気・電子機器、特に細かな凹凸の成形や5mm以下の厚みでの成形が要求される電子機器の外装材には適用が難しいという問題がある。昨今の携帯電子機器では2mm以下の厚みが要求されており、使用可能な長さの繊維は一層限定されている。また、非特許文献1に記載されているケナフ不織布にポリ乳酸を含浸させて複合材料を作製する方法は、成形性の面で電気・電子機器製品の外装材への適用は難しいという問題があった。

また、特許文献 2 に記載された組成物を電気・電子機器製品の外装材に適用することを発明者らが検討したところ、射出成形することについては問題なかったが、1.80 MP a レベルの高荷重時での耐熱性が不足しており、パルプの補強効果は十分でないことが分かった。

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであって、電気・電子機器製品用の外装材に使用可能な、生分解性の植物繊維強化樹脂組成物の提供を目的とする。より詳細には、電気・電子機器製品等の外装材の製造などに通常利用される射出成形法により成形可能な樹脂組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するに当たり、本願発明者は、種々の植物繊維の可能性を検討し、繊維の強度、生分解性樹脂との親和性、地球環境問題の対策技術としての優位性等から判断し、ケナフから得られる繊維を選択した。その上で、樹脂中の含有量、繊維特性に関して詳細に検討し、以下の発明を成すに至った。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物は、ケナフ繊維を含有した生分解性樹脂組成物であって、ケナフ繊維の含有量が10~50質量%であることを特徴とする。ケナフ繊維の含有量は15~40質量%であることがより好ましい。

この発明によれば、ケナフ繊維の含有量を上記の範囲内としたので、電気・電子機器製品等の成形体の製造などに必要とされる精密な射出成形が可能となり、機械的強度が向上すると共に耐熱性も向上するという効果が得られる。なお、射出成形法により成形可能とは、成形温度で原料(繊維強化樹脂では樹脂分と繊維分の混合物)が流動可能である共に、繊維分が樹脂中に均一に分散すること、成形機内で樹脂組成物が詰まる等の問題を起こさないことである。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物において、生分解性樹脂が結晶性を有する熱可塑性樹脂であることが好ましく、特にポリ乳酸であることが好ましい。

また、本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物において、ケナフ繊維の平均繊維長(破砕片を除く繊維の数平均繊維長)が $100\mu m \sim 20mm$ であることが好ましく、また、ケナフ繊維が $300\mu m \sim 20mm$ の繊維長のケナフ繊維を含むことが好ましい。

前記ケナフ繊維としては、ケナフの靭皮部から調製した繊維であることが 好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例で使用した靭皮繊維(靭皮のみから作製したケナフ繊維)の顕微鏡写真である。

6

図2は、本発明の実施例で使用した靱皮繊維(靱皮のみから作製したケナフ繊維)の顕微鏡写真である。

図3は、本発明の実施例で使用した全茎繊維(靱皮部と木質部を合わせた 全茎部から調製した繊維)の顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

先ず、本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物を構成するケナフ繊維について 詳細に説明する。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物を構成するケナフ繊維は、ケナフを破断、切断、または粉砕することによって得られる。本発明において、ケナフ繊維とは、ケナフの木質部、靱皮部、および靱皮部と木質部を合わせた全茎部から調製した繊維、ならびにこれらのブレンド繊維の総称である。以下の記述においては、木質部から調製した繊維を木質繊維と称し、靱皮部から調製した繊維を靱皮繊維と称し、全茎部から調製した繊維を全茎繊維と称す。本発明においてはいずれのケナフ繊維も利用可能であるが、靱皮繊維または全茎繊維、あるいは木質繊維と靱皮繊維または全茎繊維とをブレンドしたものを用いることが好ましい。特に好ましくは、靭皮繊維のみを使用することである。靭皮繊維は補強効果が大きく、靱皮繊維のみを使用することで、成形体を形成する生分解性樹脂の補強効果をより一層向上できる。

本発明に適用されるケナフ繊維は、平均繊維長が 100μ m~20mmであり、かつ少なくとも 300μ m~20mmの繊維長のケナフ繊維を含んでいることが好ましい。本発明の樹脂組成物はこうした範囲からなるケナフ繊維が含有されているので、成形体を形成する生分解性樹脂の補強効果がより高められる。より好ましいケナフ繊維の平均繊維長は $1\sim10$ mmであり、生分解性樹脂の補強効果をより一層向上させることができる。ここで、平均繊維長とは、破砕片を除く繊維の数平均繊維長を意味し、破砕片とは、長手方向の長さが 50μ mに満たないものと定義する。

含有するケナフ繊維が20mmを超える平均繊維長である場合または20mmを超える繊維長のケナフ繊維を含む場合には、ケナフ繊維強化樹脂組成

物を製造する際に、混練機などの製造装置内で樹脂中の繊維分の分散が不均一になり易い。成形品の肉厚に対して長過ぎる繊維が含まれると、成形品の外観や手触りなどが損なわれるので、最大繊維長は成形品の肉厚に対して10倍以下が望ましく、より望ましくは5倍以下である。さらに射出成形時においては、成形装置内で樹脂組成物が詰まる原因となる。特に、繊維長が50mmを超えるケナフ繊維については、混練機に導入する前に除去することが望ましい。一方、繊維長が300μm未満のケナフ繊維のみを含有したケナフ繊維強化樹脂組成物を用いた場合は、ケナフ繊維による補強効果が十分ではない。

平均繊維長が 100μ m ~ 20 mmであり、かつ少なくとも 300μ m ~ 20 mmの繊維長のケナフ繊維を含むケナフ繊維を、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル樹脂のような結晶性の熱可塑性樹脂に含有させた場合、強度が向上するだけでなく、熱変形温度を指標とする耐熱性も向上することが発明者による検討で明らかとなった。そのメカニズムは明らかではないが、次のように推定している。原料樹脂中には結晶質部分と非晶質部分が混在し、非晶質部分の方が低い温度で流動化するので、その非晶質部分に入り込んだケナフ繊維が非晶質部分の流動を阻害し、その結果、耐熱性が向上するものと推定される。この耐熱性向上の効果も、上述の補強効果と同様に、平均繊維長 $1\sim 10$ mmのケナフ繊維を用いた場合により高まる。

次に、ケナフ繊維強化樹脂組成物の耐衝撃性について詳細に説明する。

ケナフ繊維強化樹脂組成物の耐衝撃性を改良するためには、破砕片を除去したケナフを用いるのが好ましい。ケナフ繊維と樹脂の密着性は十分でないため、衝撃時のエネルギーは繊維の引き抜きに要する摩擦エネルギーに吸収されると推定される。したがって、破砕片を除去することによって、衝撃時に繊維の引き抜きに要する摩擦エネルギーが増加するため、耐衝撃性が改良できる。ケナフ繊維中の破砕片の除去方法は、公知の方法で行うことができる。例として、サイクロン等の遠心力を利用する方法(特公平7-090180号公報)や機械的な分級を使用する方法(特開2001-348794号公報)、集塵機を使用する方法がある。破砕片を除去したケナフ繊維の平

均繊維長は 100μ m~20mmが好ましく、さらに好ましくは $1\sim10$ mmである。

破砕片を除去したケナフ繊維からなる樹脂組成物の作成手法としては、単軸の押出機等、せん断力が低い方法で混練することが好ましい。せん断力を 低減させることで、ケナフの繊維長を保持しやすくなる。二軸押出機におい てもスクリュー構成を変更することで、せん断力の低減が実現可能である。

また、耐衝撃性を改良する手法として、柔軟成分を使用することができる。 柔軟成分は、公知の物質が使用可能であり、以下の物質などが挙げられる。

ポリエステルセグメント、ポリエーテルセグメント及びポリヒドロキシカルボン酸セグメントからなる群から選ばれるポリマーブロック(共重合体)、ポリ乳酸セグメント、芳香族ポリエステルセグメント及びポリアルキレンエーテルセグメントが互いに結合されてなるブロック共重合物、ポリ乳酸セグメントと、ポリカプロラクトンセグメントからなるブロック共重合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位を主成分とする重合体、ポリブチレンサクシネート、ポリカブロラクトン、ポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどの脂肪族ポリエステル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルリシノール酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アジピン酸ジアルキルエステル、アルキルフタリルアルキルグリコレートなどの可塑剤。

上記に示した柔軟成分は、衝撃時のエネルギーを吸収できる。一般に、柔軟成分を添加することで耐熱性が低下するが、ケナフとの併用により、生分解性樹脂の耐熱性と耐衝撃性の改善を両立することができる。

また、衝撃強度を向上させる手法として、高強度繊維を使用することができる。高強度耐衝撃繊維としては、アラミドやナイロンなどのポリアミド、ポリアリレートやポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、超高強

度ポリエチレン、ポリプロピレン、PTFEなどのテフロン繊維、炭素繊維、 金属繊維などが挙げられる。

アラミド繊維やポリアリレート繊維は芳香族化合物であり、他の繊維に比べ耐熱性が高く、かつ高強度であること、淡色であることから樹脂に添加しても意匠性を損なわないこと、比重も低いことから、特に望ましい。

また、高強度耐衝撃繊維の形状は、繊維断面を円状ではなく、多角形、不定形あるいは凹凸のある形状のもので、アスペクト比も高いものや、繊維径の小さいものが、樹脂との接合面積の大きくなるため、繊維とマトリックスの脱結合効果が増大し、繊維の引き抜きによる衝撃緩和効果も増大するため、衝撃強度が向上する。また、繊維の表面に凹凸を形成したものや、繊維の両端部分を中心部より太くしたような一種のくさび形形状を形成したものや、繊維の一部にくびれがあるもの、あるいは非直線上の縮れた形状の繊維用いることにより、繊維の引き抜け時の摩擦が増大し、耐衝撃性が向上する。

また、高強度繊維には必要に応じて、基材となる樹脂との親和性または繊維間の絡み合いを高めるために、表面処理を施すことができる。表面処理方法としては、シラン系、チタネート系などのカップリング剤による処理、オゾンやプラズマ処理、さらには、アルキルリン酸エステル型界面活性剤による処理などが有効である。

しかしながら、これらに特に限定されるものでは無く、充填材の表面改質に通常使用できる処理方法が可能である。

ケナフ繊維の含水率は、ケナフ繊維の質量に対して4質量%以下であることが好ましい。ケナフ繊維の含水率が4質量%を超えると、樹脂組成物を成形する時に、「巣」や「膨れ」等による外観形状の悪化を招くことがある。特に好ましいケナフ繊維の含水率は、ケナフ繊維の質量に対して1質量%以下である。ケナフ繊維の含水率が1質量%以下の場合、得られた成形体の外観形状が良好なだけでなく、成形体の補強効果をその各部において安定して発現させることができる。

また、水分以外の揮発分もあらかじめ除去しておくことが好ましく、補強効果を安定して発現させることができる。ケナフ繊維中の水分以外の揮発分

については、130℃で発生する量がケナフ繊維の質量に対して1質量%以下であることが特に好ましく、補強効果をより安定して発現させることができる。ケナフ繊維と樹脂との溶融混合前やケナフ繊維強化樹脂組成物を成形機に導入する前に水分や揮発成分を除去する場合には、ケナフ繊維を30~300℃で乾燥させることが好ましく、80~150℃で乾燥させることがより好ましい。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物においては、ケナフ繊維の含有量が10~50質量%であることが好ましい。ケナフ繊維の含有量が50質量%を超える場合には、樹脂組成物の流動性が著しく低下するので、電気・電子機器製品の製造方法として多く用いられる射出成形において、満足する製品形状や製品形態が得られない等の問題が発生する。特に細かな凹凸の成形や5mm以下の厚みでの成形が要求される電子機器の外装材には適用できない。一方、ケナフ繊維の含有量が10質量%未満では、得られた成形体の曲げ弾性率が急激に低下するので、補強効果が顕著に低下してしまう。なお、ケナフ繊維の含有量の好ましい範囲は15~40質量%である。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物において、生分解性樹脂が結晶性を有する熱可塑性樹脂である場合、機械的強度の向上に加え、熱変形温度を指標とする耐熱性も改善されるが、ケナフ繊維の含有量が10質量%と15質量%の間を境に耐熱性は大きく改善され、20質量%を超えてもほとんど変わらない。この現象を発明者の推定する上述の耐熱性向上メカニズムで考えると、非晶質部分の流動性抑制の効果が、10質量%以上で有効に働き、20質量%を超えると頭打ちになると説明できる。

また、必要に応じて、表面処理を施したケナフ繊維も使用することができる。表面処理の目的は、生分解性樹脂との親和性向上と、ケナフ繊維の難燃性向上である。

ケナフ繊維と生分解性樹脂との親和性向上(密着性向上と同義。)のための表面処理方法としては、シラン系、チタネート系などのカップリング剤による処理や、オゾンやプラズマ処理、さらに、アルキルリン酸エステル型界面活性剤による処理が有効である。しかしながら、これらに特に限定されるも

WO 2004/063282 PCT/JP2004/000100

11

のではなく、植物繊維の表面改質に通常使用できる処理方法を使用可能である。ケナフ繊維にこうした表面処理を施すことにより、ケナフ繊維と生分解性樹脂との親和性を向上させることができるので、成形体を形成する生分解性樹脂の補強効果をより一層向上させることができる。

また、ケナフ繊維の難燃性向上のための表面処理としては、通常の木材や 紙類の難燃化処方を用いることができる。例えば、リン酸バリウム、リン酸 アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸塩の水溶液にケナフ繊維 を浸漬して、繊維表面に難燃性のリン酸塩層を形成させる方法がある。さら に、珪素や硼素の金属アルコキシドの水溶液や、これらの金属単体または金 属酸化物等の金属化合物を酸や塩基を用いて溶解させた水溶液、さらに、珪 酸や硼酸あるいはこれらの金属塩の水溶液にケナフ繊維を浸漬することで繊 維表面に難燃性の金属酸化物または他の金属化合物を形成させる方法などが 挙げられる。ケナフ繊維にこうした表面処理を施すことにより、ケナフ繊維 の難燃性を向上させることができるので、成形時の成形加工温度が上がった 場合でもケナフ繊維に基づく生分解性樹脂の補強効果を良好に保持すること ができる。

これらの表面処理を施したケナフ繊維を使用することによって、ケナフ繊維強化樹脂組成物の耐衝撃性も改良できる。耐衝撃性が改良できる理由は、ケナフ繊維と樹脂の親和性が向上することで、衝撃時の繊維の引き抜きに要するエネルギーが向上するためであると推定している。

次に、本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物を構成する生分解性樹脂について説明する。

生分解性樹脂の原料となる生分解性樹脂材料としては、主に人工的に合成され入手できる生分解性のモノマー、主に人工的に合成され入手できる生分解性のモノマーの誘導体からなるオリゴマー及びポリマー、主に天然で合成され入手できる生分解性のモノマーからなるオリゴマーの変性体およびポリマーの変性体、主に天然で合成され入手できる生分解性のモノマーの誘導体からなるオリゴマー及びポリマー、オリゴマーの変性体およびポリマーの変性体などが使用される。

用できる。

人工合成生分解性オリゴマー及びポリマーとしては、例えば、ポリ乳酸 (島 津製作所製、商品名:ラクティ等)、ポリグリコール酸などのポリアルファヒ ドロキシ酸、ポリイプシロンカプロラクトン等のポリオメガヒドロキシアル カノエート (ダイセル社製、商品名:プラクセル等)、ブチレンサクシネート 及び/又はエチレンサクシネートの重合体であるポリアルキレンアルカノエ ート (昭和高分子社製、商品名:ビオノーレなど)、ポリブチレンサクシネー ト等のポリエステル類、ポリーγーグルタメート (味の素社製、商品名:ポ リグルタミン酸など)等のポリアミノ酸類、ポリビニルアルコール、ポリエ チレングリコール等のポリオール類などを挙げることができる。なお、これ らの人工合成生分解性オリゴマー及びポリマーの変性体も好適に使用できる。 また、天然合成生分解性オリゴマー及びポリマーとしては、澱粉、アミロ ース、セルロース、セルロースエステル、キチン、キトサン、ゲランガム、 カルボキシル基含有セルロース、カルボキシル基含有デンプン、ペクチン酸、 アルギン酸などの多糖類;微生物により合成されるヒドロキシブチレート及 び/又はヒドロキシバリレートの重合体であるポリベータヒドロキシアルカ ノエート(ゼネカ社製、商品名:バイオポール等)などを挙げることができ、 中でも、澱粉、アミロース、セルロース、セルロースエステル、キチン、キ トサン、微生物により合成されるヒドロキシブチレート及び/又はヒドロキ シバリレートの重合体であるポリベータヒドロキシアルカノエート等が好ま しい。なお、天然合成生分解性オリゴマー及びポリマーの変性体も好適に使

更に、天然合成生分解性オリゴマー及びポリマーの変性体としては、リグニン等を使用できる。リグニンは、木材中に20~30%含有されるコニフェリルアルコール及びシナピルアルコールの脱水素重合体で、生分解される。

以上のような生分解性樹脂材料の中でも、人工合成生分解性オリゴマー及びポリマー、人工合成生分解性オリゴマー及びポリマーの変性体、天然合成生分解性オリゴマー及びポリマーの変性体が、分子間の結合力が適度であるため熱可塑性に優れ、溶融時の粘度が著しく上昇することは無く、良好な成形加工性を有するため好ましく用いられる。

なかでも、熱可塑性と結晶性を有するポリエステル類およびポリエステル類の変性体が好ましく、脂肪族ポリエステル類および脂肪族ポリエステル類の変性体が更に好ましく、特に脂肪族ポリエステル類の中ではポリ乳酸が物性、価格のバランスで優れている。また、ポリアミノ酸類およびポリアミノ酸類の変性体が好ましく、脂肪族ポリアミノ酸類および脂肪族ポリアミノ酸類の変性体が更に好ましい。また、ポリオール類およびポリオール類の変性体が好ましく、脂肪族ポリオール類およびポリオール類の変性体が好ましく、脂肪族ポリオール類および脂肪族ポリオール類の変性体が更に好ましい。

他の熱可塑性樹脂、例えばポリプロピレン、ポリスチレン、ABS、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはポリカーボネートと、前記の生分解性樹脂とのアロイを生分解性熱可塑性樹脂の代わりに、使用することができる。中でも、結晶性を有する熱可塑性樹脂、例えばポリプロピレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートと、前記の生分解性樹脂とのアロイを使用することが好ましい。

また、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、シアネート系樹脂、イソシアネート系樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、熱硬化型ポリイミド、熱硬化型ポリアミド、スチリルピリジン系樹脂、ニトリル末端型樹脂、付加硬化型キノキサリン、付加硬化型ポリキノキサリン樹脂などの熱硬化性樹脂や、さらに、リグニン、ヘミセルロース、セルロース等の植物原料を使用した熱硬化性樹脂もケナフ繊維により強化することができる。熱硬化性樹脂を使用する場合、硬化反応に必要な硬化剤や硬化促進剤を使用できる。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物は、上述した生分解性樹脂を50~90質量%含有するが、本発明の趣旨及び効果を逸脱しない範囲内で、基本構成成分である生分解性樹脂とケナフ繊維以外に、結晶核剤および通常、熱可塑性樹脂に添加される各種添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、中和剤、顔料等の着色剤、分散剤、ロジン、

可塑剤、合成ゴム類、無機質添加剤、難燃剤等を併用することができる。さらに、必要に応じてケナフ繊維や生分解性樹脂が生物的に侵害されるのを防止するための抗菌剤や香料を添加することができ、これら抗菌剤及び/又は香料をあらかじめケナフ繊維に固着せしめてもよい。本発明の樹脂組成物が天然素材のケナフ繊維と生分解性樹脂を基本構成とするものであるので、結晶核剤やその他添加剤もまた、天然素材や生分解性を有する、環境適合性に優れたものであることが望ましい。

本発明において、結晶性を有する樹脂を用いた場合においては、結晶核剤を添加して流動開始温度が低い非晶質分の結晶化をより促進させることが好ましく、ケナフ繊維強化樹脂組成物の成形性の向上、成形時間の短縮、および成形体の機械的強度と耐熱性の向上を達成することができる。この結晶核剤は、それ自身が結晶核となり、樹脂の構成分子を規則的な三次元構造とするように作用する。なお、樹脂組成物に結晶核剤を添加することにより非晶質分の結晶化が促進するので、成形時の金型温度が高い場合であっても成形体の変形が抑制され、その成形体を金型から取り出すのが容易になるという効果がある。特にその金型温度が樹脂のガラス転移温度Tgよりも高い場合であっても同様の効果が得られる。

結晶核剤としては、無機系の結晶核剤または有機系の結晶核剤を使用することができる。無機系の結晶核剤としては、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、窒化硼素、合成珪酸、珪酸塩、シリカ、カオリン、カーボンブラック、亜鉛華、モンモリロナイト、粘土鉱物、塩基性炭酸マグネシウム、石英粉、ガラスファイバー、ガラス粉、ケイ藻土、ドロマイト粉、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素等を挙げることが可能である。

また、有機系の結晶核剤としては、(1) 有機カルボン酸類、例示すると、オクチル酸、トルイル酸、ヘプタン酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、テレフタル酸、テレフタル酸モノメチルエステル、イソフタル酸、イソフタル酸モノメチル

エステル、ロジン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、コール酸等、(2)有 機カルボン酸アルカリ(土類)金属塩、例示すると、上記有機カルボン酸の アルカリ (土類) 金属塩等、(3) カルボキシル基の金属塩を有する高分子有 機化合物、例示すると、ポリエチレンの酸化によって得られるカルボキシル 基含有ポリエチレン、ポリプロピレンの酸化によって得られるカルボキシル 基含有ポリプロピレン、エチレン、プロピレン、ブテンー1等のオレフィン 類とアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体、スチレンとアクリル酸又は メタクリル酸との共重合体、オレフィン類と無水マレイン酸との共重合体、 スチレンと無水マレイン酸との共重合体等の金属塩等、(4)脂肪族カルボン 酸アミド、例示すると、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸 アミド、ベヘニン酸アミド、N-オレイルパルミトアミド、N-ステアリル エルカ酸アミド、N, N'-エチレンビス (ステアロアミド)、N, N'-メ チレンビス (ステアロアミド)、メチロール・ステアロアミド、エチレンビス オレイン酸アマイド、エチレンビスベヘン酸アマイド、エチレンビスステア リン酸アマイド、エチレンビスラウリン酸アマイド、ヘキサメチレンビスオ レイン酸アマイド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アマイド、ブチレンビ スステアリン酸アマイド、N, N' -ジオレイルセバシン酸アミド、N, N' ージオレイルアジピン酸アミド、N, N'ージステアリルアジピン酸アミド、 N'ージステアリルセバシン酸アミド、mーキシリレンビスステアリン酸ア ミド、N, N'ージステアリルイソフタル酸アミド、N, N'ージステアリ ルテレフタル酸アミド、Nーオレイルオレイン酸アミド、Nーステアリルオ レイン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン 酸アミド、Nーステアリルステアリン酸アミド、NーブチルーN'ステアリ ル尿素、NープロピルーN'ステアリル酸尿素、NーアリルーN'ステアリ ル尿素、N-フェニル-N'ステアリル尿素、N-ステアリル-N'ステア リル尿素、ジメチトール油アマイド、ジメチルラウリン酸アマイド、ジメチ ルステアリン酸アマイド等、N, N' -シクロヘキサンビス (ステアロアミ ド)、N—ラウロイルーLーグルタミン酸—α、γ—nーブチルアミド等、 (5) 高分子有機化合物、例示すると、3,3-ジメチルプテン-1,3メチルブテンー1、3ーメチルペンテンー1、3ーメチルへキセンー1、3、5、5ートリメチルへキセンー1などの炭素数5以上の3位分岐 α ーオレフィン、ならびにビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニルシクロアルカンの重合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ポリグリコール酸、セルロース、セルロースエステル、セルロースエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート等、(6) リン酸又は亜リン酸及の有機化合物またはその金属塩、例示すると、リン酸ジフェニル、亜リン酸ジフェニル、リン酸ビス(4ーtertーブチルフェニル)ナトリウム、リン酸メチレン(2、4ーtertーブチルフェニル)ナトリウム等;(7)ビス(pーメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール誘導体、(p-エチルベンジリデン)ソルビトール誘導体、(p-エチルベンジリデン)アルビトール誘導体、(p-エンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸アミドおよびその金属塩等を挙げることが出来る。

本発明に用いることができるポリ乳酸などの生分解性樹脂は、いわゆるポリエステル樹脂であるため、加水分解を受けて分子量が低下する。従って、上記の結晶核剤の中でもポリエステルの加水分解を促進しない中性物質からなる結晶核剤が特に好ましく用いられる。また、エステル交換反応によるポリエステル樹脂の低分子量化を防ぐためには、カルボキシ基を有する結晶核剤よりもその誘導体であるエステルやアミド化合物の方が結晶核剤としては好ましく、同様に、ヒドロキシ基を有する結晶核剤よりもその誘導体であるエステルやエーテル化合物の方が結晶核剤としては好ましい。

有機結晶核剤については、射出成形等において高温溶融状態で樹脂と相溶 あるいは微分散し、金型内での成形冷却段階で析出あるいは相分離し、結晶 核として作用する有機結晶核剤が好ましく用いられる。有機結晶核剤の添加 方法としては、そのまま樹脂と混合する方法が一般的であるが、粒状や繊維 状の添加剤、あるいはケナフ繊維に、予め付着させて用いてもよい。特に、 これらの繊維に、均一に有機結晶核剤を付着させた場合、繊維表面で樹脂の 結晶化が促進されて繊維の引き抜き強度が増加し、結果として、これらの繊維を含む樹脂の衝撃強度等の強度特性を向上できる場合がある。また、無機結晶核剤は、微粒子の無機物が樹脂中で高分散することにより結晶核として効率よく機能する。これらの無機物の表面を相溶化処理(相溶化作用を有する樹脂や化合物を用いた被覆処理、または、イオン交換処理やカップリング剤による表面処理等)することが好ましい。表面が相溶化処理された無機結晶核剤は、樹脂との相互作用が高められて分散性が向上し、無機物の凝集を防止することができる。

これらの結晶核剤の中でも、タルク等の層状化合物が好ましい。また、無機系の結晶核剤と有機系の結晶核剤は併用しても良い。これらの結晶核剤を複数種併用することも可能である。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物における結晶核剤の含有量は、特に限定されるものではないが、0.1~20質量%であることが好ましい。

本発明におけるケナフ繊維強化樹脂組成物中の各種含有成分の混合方法には特に制限はなく、公知の混合機、例えばタンプラー、リボンブレンダー等による混合や押出機、ロール等による溶融混合が挙げられる。

本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物を成形する方法には特に制限はなく、 公知の射出成形、射出・圧縮成形、圧縮成形法等、通常の電気・電子機器製 品の製造に必要とされる成形方法を用いることができる。

これらの溶融混合や成形時における温度については、使用する樹脂が軟化する温度から200℃までの間で選択可能である。温度が200℃を超える場合、ケナフ繊維の熱劣化により補強効果が低減する可能性がある。

ただし、表面処理を施して耐熱性を向上させたケナフ繊維を用いる場合は、ケナフ繊維の熱劣化が抑えられるため、200℃以上での溶融混合や成形も可能である。また、成形加工温度に比して低い融点を有する滑剤を併用する場合も200℃以上での溶融混合や成形が可能である。その理由は、低融点の滑剤は樹脂中に分散し易く且つケナフ繊維の表面にも付着し易いので、樹脂やケナフ繊維に滑性を付与することができ、その結果、ケナフ繊維同士やケナフ繊維と樹脂間に発生するせん断発熱、および金型面との摩擦等を低減

することができるからである。低融点の滑剤を併用することによるせん断発 熱や摩擦熱の低減は、樹脂の部分的な高温化を抑制するので、繊維の劣化を 抑制でき、200℃以上での成形が可能となる。

[実施例]

次に、具体的な実施例を用いて本実施の形態の動作を説明する。

(実施例1)

ケナフ繊維として靱皮繊維(靱皮のみから作製したケナフ繊維)を用い、そのケナフ繊維は、平均繊維長(破砕片(長手方向の長さが50μmに満たないもの)を除く繊維の数平均繊維長)が3~5mmであった。なお、図1は本実施例で使用した靱皮繊維(靱皮のみから作製したケナフ繊維)の顕微鏡写真であり、図2は同じ靱皮繊維の倍率の異なる顕微鏡写真である。

この靱皮繊維10質量%とポリ乳酸(島津製作所製、ラクティ9030) 90質量%をそれぞれ100℃で5時間乾燥した後、混練機(栗本鉄工所製のS1ニーダー、混練温度:180℃)で溶融混合し、ペレットを得た。得られたペレットを100℃で5時間乾燥した後、射出成形機(東芝機械製、EC20P-0.4A、成形温度:180℃、金型温度:25℃)を用いて、試験片($125 \times 13 \times 3.2$ mm)を成形した。

その試験片を100 \mathbb{C} の恒温室の中で4 時間放置した後、室温まで戻し、熱変形温度、曲げ弾性率をそれぞれ測定した。熱変形温度は、JISK7 191-2 に準拠し、高荷重(1.80 MPa)で測定した。曲げ弾性率の測定は、ASTMD790 に準拠した。結果を表1 に示した。

(実施例2~4)

実施例1において、靭皮繊維とポリ乳酸の比率を、靭皮繊維/ポリ乳酸=15/85、20/80、30/70(それぞれ質量比)とし、それ以外は 実施例1と同様とした。靭皮繊維のポリ乳酸への補強効果を実施例1と同じ 方法で評価し、その結果を表1に示した。

表1に示すように、靭皮繊維の含有によって、ポリ乳酸と同等の混練性でポリ乳酸の曲げ弾性率を向上でき、特に高荷重での熱変形温度を大幅に向上できることが判明した。また、表1に示すように、靭皮繊維を含有したポリ

乳酸は、ポリ乳酸と同等の混練性でポリ乳酸の曲げ弾性率を向上できた。特に、靭皮繊維の含有量を15質量%以上とした場合には、高荷重での熱変形温度(耐熱性)も大幅に向上できることが判明した。靭皮繊維の含有量が20質量%以上では、熱変形温度の向上は頭打ちになるが、曲げ弾性率はなお向上した。これらの測定値にばらつきはなく、安定した補強効果が発現できることも確認した。

(実施例5)

実施例1において、靱皮繊維を用いる代わりに、靱皮部と木質部から作製 した全茎繊維を用いた。それ以外は実施例1と同様とし、その結果を表1に 示した。

図3は使用した全茎繊維の顕微鏡写真である。用いた全茎繊維の平均繊維長は $100\sim200\mu$ mであったが、1 mm以上の長い繊維も混ざっていた。長い繊維は靭皮部から得られたものである。全茎繊維を用いた試料についても、表1に示すように、曲げ弾性率を指標とする補強効果は靭皮繊維と同等であった。一方、熱変形温度を指標とする耐熱性の向上は靭皮繊維には劣った。十分検証はできていないが、靭皮繊維がmmレベルの長い繊維であることが耐熱性向上に有効に働いたと推定している。

(比較例1)

実施例1において、靭皮繊維を用いる代わりに、ケナフ繊維と同じ軟質繊維である亜麻繊維を用いた。それ以外は実施例1と同様とし、その結果を表1に示した。表1に示すように、亜麻繊維を15質量%含有したものは、靱皮繊維を10質量%含有したものと同程度の補強効果しか得られないことが判明した。この理由は、亜麻繊維の強度がケナフ繊維に劣ることに起因していると推定される。

(比較例2~3)

比較例2は、実施例1において、ケナフ繊維とポリ乳酸の比率をケナフ繊維/ポリ乳酸=5/95(質量比)とした場合であり、それ以外は実施例1と同様とし、その結果を表1に示した。表1に示すように、靱皮繊維の含有量が5質量%以下の場合、補強効果がほとんど得られないこと、および、靱

皮繊維含有量が5質量%と10質量%の間で曲げ弾性率が著しく向上することが分かった。

比較例3は、実施例1において、ケナフ繊維とポリ乳酸の比率をケナフ繊維/ポリ乳酸=60/40(質量比)とした場合であり、それ以外は実施例1と同様とした。しかし、実施例1と同じ方法で評価しようとしたが、混練時のペレット化が困難で、成形以降の評価ができなかった。

[表1]

上数例2 上数例3 	9			9.5 40			6 9 劍尼不能	4.56 闽沪不部	フット化が不同
比較例 1 上				8.55	C	19	7.4	5.694	合時に
実施例5	1	1.5	,	8 5	C		သ ဘ	6.28	下良 (
実施例4	3.0		!	7.0	С		7.7.1	8.64	×:混鍊性/
実施例3	2.0	1	,	8 0	С	9	121	7.60	可能)、
実施例2	15	,	1	8 5	0	0	ρ O T	6.25	アット化が
実施例1	1 0	ı	,	0 6	0	0.6	7 /	5.40	合時にペ
一参照例	ı	1	j	100	0	9 9	0.0	4.54	好(溶融混
	繊維 (質	繊維 (質量	亜麻繊維(質量%	ポリ乳酸 (質量%	混練性 (*)	熱変形温度	(°C) (1.8	曲げ弾性率(GP	*) 〇:混練性良如

(実施例6)

実施例1において、ケナフ繊維とポリ乳酸の比率をケナフ繊維/ポリ乳酸 =15/85 (質量比)とし、さらに、タルクをケナフ繊維とポリ乳酸95 質量%に対して5質量%併用させたペレットを、実施例1と同じ方法で作製した。得られたペレットを、100℃で5時間乾燥した後、射出成形機(東芝機械製、EC20P-0.4A、成形温度:180℃、金型温度:100℃)を用いて、試験片($125\times13\times3.2$ mm)を成形した。その結果、結晶核剤を併用することで、高温の金型温度での成形性を改良できることが判明した。

(実施例7、8、9)

破砕片を除去した靭皮繊維(数平均繊維長3~5mm、以下靭皮繊維2)、平均繊維長が5mmの靭皮繊維(以下靭皮繊維3)、柔軟成分(大日本インキ製PD-150)、ポリ乳酸(島津製作所製、ラクティ9030)をそれぞれ100℃で5時間乾燥した後、表2に示す配合で混練機(栗本鐵工所製S1ニーダー、混練温度:180℃)で溶融混合し、ペレットを得た。得られたペレットを100℃で5時間乾燥した後、射出成形機(東芝機械製、EC20P-0.4A、成形温度:180℃、金型温度:25℃)を用いて、試験片(125×13×3.2mm)を成形した。得られた試験片を100℃の恒温室の中で4時間放置した後、室温まで戻し、ノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

表2の実施例7に示すように、柔軟成分を使用することで耐衝撃性が向上した。また実施例8、9に示すように、破砕片を除去することでも耐衝撃性が向上した。

[表2]

	参照例1	参照例 2	参照例3	実施例7	·実施例 8	主施例 Q
靭皮繊維1(破砕片あり、質量%)	_	20	_	20	-	-
全茎繊維(質量%)			20	_	_	
靱皮繊維2(破砕片なし、質量%)	_	_		_	20	
靱皮繊維3(5 mm切断、質量%)		_	_	_	_	20
柔軟成分(質量%)	_	_	_	20	_	
ポリ乳酸 (質量%)	100	80	80	60	80	80
衝撃強度 (k J/m²)	4.4	3. 1	1.6	3. 9	3, 8	4, 2

(実施例10)

100℃で5時間乾燥した靱皮繊維(実施例1と同等品)を用い、クロロホルム(ケナフに対して重量比で約10倍)中で、トルエンジイソシアネートを添加(ケナフに対して重量比で1/10)、所定時間(8時間)混合した後、クロロホルムを除去することで、表面処理ケナフ繊維を得た。

表面処理ケナフ繊維 20 質量% とポリ乳酸(島津製作所製、ラクティ9030)80質量%をそれぞれ100 ℃で5時間乾燥した後、混練機(栗本鐵工所製のS1 = 一ダー、混練温度:180 ℃)で溶融混合し、ペレットを得た。得られたペレットを100 ℃で5時間乾燥した後、射出成形機(東芝機械製、EC20P-0. 4A、成形温度:180 ℃、金型温度:25 ℃)を用いて、試験片($125 \times 13 \times 3$. 2 mm)を成形した。

その試験片を100 \mathbb{C} の恒温室の中で4 時間放置した後、室温まで戻し、ノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。ノッチ付きアイゾット衝撃強度の測定は、 \mathbf{J} \mathbf{I} \mathbf{S} \mathbf{K} $\mathbf{7}$ $\mathbf{1}$ $\mathbf{1}$ $\mathbf{0}$ $\mathbf{0}$

なお、本発明は上記各実施例に限定されず、本発明の技術思想の範囲内に おいて、各実施例は適宜変更され得ることは明らかである。

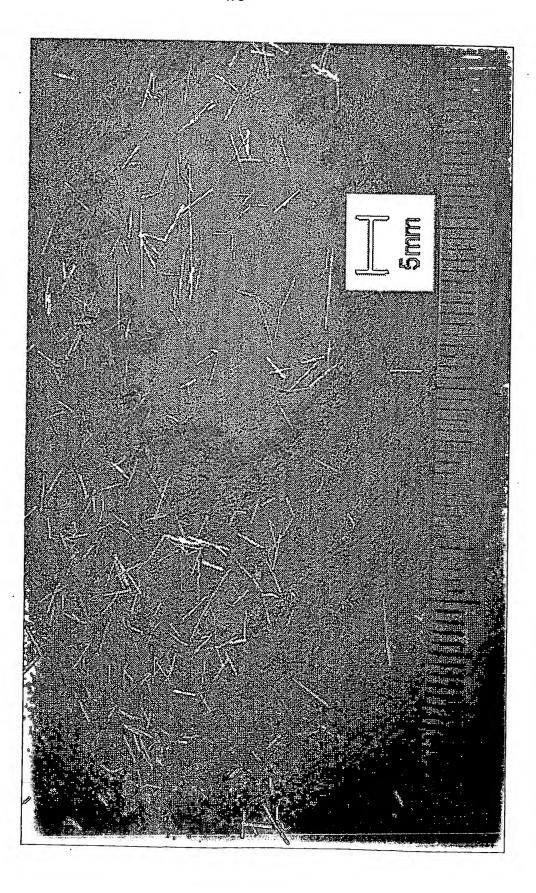
産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物によれば、20mm以下の繊維長を有するケナフ繊維の特定量を生分解性樹脂、好ましくは生分解性熱可塑性樹脂に含有させることで、電気・電子機器製品の製造に必要とされる成形方法を好ましく適用できる。さらに、本発明のケナフ繊維強化樹脂組成物で成形した成形体の機械的強度を改善することができると共に、その耐熱性を大幅に向上させることができる。また、本発明の樹脂組成物がケナフ繊維を含有することで、生分解性樹脂、特に生分解性熱可塑性樹脂の収縮率も低減できる。

24

請求の範囲

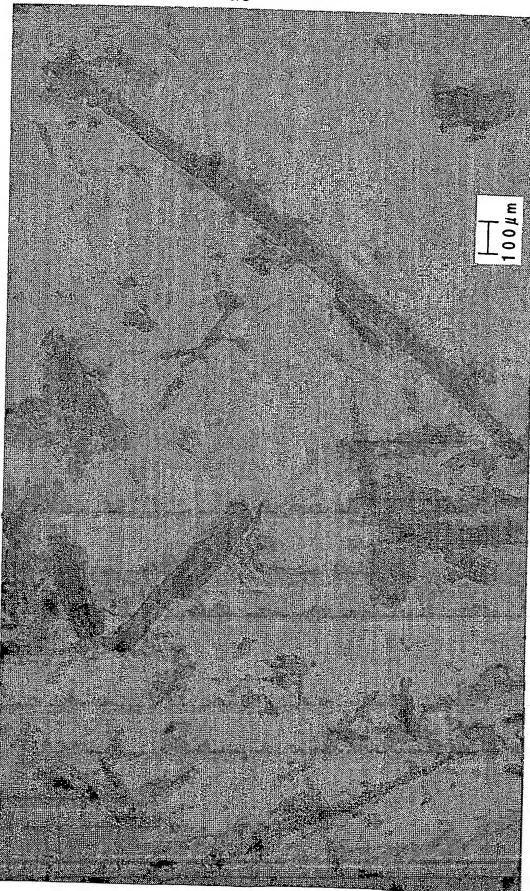
- 1. ケナフ繊維を含有した生分解性樹脂組成物であって、ケナフ繊維の含有量が10~50質量%であることを特徴とするケナフ繊維強化樹脂組成物。
- 2. 前記ケナフ繊維の含有量が15~40質量%であることを特徴とする請求項1に記載のケナフ繊維強化樹脂組成物。
- 3. 前記生分解性樹脂が結晶性を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載のケナフ繊維強化樹脂組成物。
- 4. 前記生分解性樹脂がポリ乳酸であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のケナフ繊維強化樹脂組成物。
- 5. 前記ケナフ繊維の平均繊維長(破砕片を除く繊維の数平均繊維長) が 100μ m~20mmであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1 項に記載のケナフ繊維強化樹脂組成物。
- 6. 前記ケナフ繊維が 3 0 0 μ m~ 2 0 mmの繊維長のケナフ繊維を含むことを特徴とする請求項 5 に記載のケナフ繊維強化樹脂組成物。
- 7. 前記ケナフ繊維が、ケナフの靭皮部から調製した繊維であることを特徴とする請求項 $1\sim6$ のいずれか1項に記載のケナフ繊維強化樹脂組成物。







<u>网</u>



<u>図</u>

WO 2004/063282 TIONAL SEARCH REPORT

Internation: PCT/JP2004/000100 PCT/JP2UU4/UUU100

A CT AC	CIEVA A TVO V OT CITTO TO CO				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L101/16, C08K7/02					
	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
	S SEARCHED				
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed	l by classification symbols)	···		
IIIC.	C1 ⁷ C08L101/16, C08K7/02-7/14	·			
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the	ne extent that such documents are included	in the fields searched		
Kokaj	i Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koh Toroku Jitsuyo Shinan Koh	o 1996–2004 o 1994–2004		
Electronic d	ata base consulted during the international search (nar	ne of data base and, where practicable, sea	rch terms used)		
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
· X	JP 2002-356562 A (Toyota Mot 13 December, 2002 (13.12.02) Claims; Par. Nos. [0007] to (Family: none)	tor Corp.), , [0009]	1-7		
x	JP 2000-141524 A (Araco Corr 23 May, 2000 (23.05.00), Claims; Par. Nos. [0009], [0 (Family: none)	1	1-7		
P,X	JP 2003-009994 A (Toyota Mot 14 January, 2003 (14.01.03), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	cor Corp.),	1-7		
	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"T" later document published after the inter priority date and not in conflict with the understand the principle or theory under document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered to the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive step	e application but cited to arlying the invention laimed invention cannot be ed to involve an inventive laimed invention cannot be when the document is		
means "P" docume	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combined with one or more other such combination being obvious to a person document member of the same patent fi	documents, such skilled in the art		
Date of the ac	priority date claimed ctual completion of the international search oril, 2004 (05.04.04)	Date of mailing of the international searce 20 April, 2004 (20.	h report 04.04)		
Name and ma	ailing address of the ISA/	Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/000100

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P,X	JP 2003-128900 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. No. [0045] (Family: none)	1-7
P,X	<pre>JP 2003-096321 A (Toyota Motor Corp.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)</pre>	1-7
P,A	JP 2003-213150 A (Yugen Kaisha Kyoei Kogyosho, Yugen Kaisha Masami Kagaku, Kabushiki Kaisha Kawamura), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims (Family: none)	1-7
P,A	JP 2003-226821 A (Kyoto-shi, Suehiro Sangyo Kabushiki Kaisha), 15 August, 2003 (15.08.03), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	1-7
P, A	JP 2003-286402 A (Toray Industries, Inc.), 10 October, 2003 (10:10.03), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	1-7
	·	
		. A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/000100

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reason	ns:
1. Claims Nos.:	
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such a extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	un
3. Claims Nos.:	
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
It has become apparent that the kenaf-fiber-reinforced resin compositic claimed in claim 1 is disclosed in JP 2002-356562 A and JP 2000-141524 A a hence is not novel. Consequently, the kenaf-fiber-reinforced resin composition falls within t category of prior art and hence is not a special technical feature. Therefore, as there exists no special technical feature common to all t claims, it is apparent that claims 1-7 do not satisfy the requirement of uniof invention.	nd he
As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchal claims.	ole
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite paymen of any additional fee.	it
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report cove only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	rs
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.	

Δ XX BH σ	屋子ス八郎の八海 (同時代学ハボ / こっこ)		
Int. C	属する分野の分類(国際特許分類(I P C)) 1 ⁷ C 0 8 L 1 0 1 / 1 6 、C 0 8 K ⁷	7 (0.5	
1	1 COSE101/16, COSK	7/02	
]	•		
	行った分野		
調査を行った	最小限資料(国際特許分類(IPC))		
Int. C	1' C08L101/16, C08K	7/02-7/14	
[, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	,, 07 ,, 14	
]			
El I III Wastal as			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
坡小限資料以	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国	美用新菜公報	96年	
日本国	公開美用新茶公報 1971-20() 4年	
日本国	実用新案公報 1926-195 公開実用新案公報 1971-200 実用新案登録公報 1996-200 登録実用新案公報 1994-200) 4 年	
H 77	1994-20() 4 年	
国際調査で使	用した電子データベース(データベースの名称	御木に供用した 円流(·
	一 一	、嗣箕に使用した用語)	
•	•		Ţ
<u>C.</u> 関連する	ると認められる文献		
引用文献の			関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP 2002-356562 A		
	02.12.13 特許請求の範囲	【00007】 【00001	1-7
,	(ファミリーなし)	$\frac{100071 - 100091}{100091}$	
	$(\mathcal{I}_{\mathcal{I}})$		
37			
X	JP 2000-141524 A	(アラコ株式会社) 2000.	1-7
	05.23 特許請求の範囲、【0	009] [0014] (77] - '
	ミリーなし)		
	•		
	•		
			}
		•	
区欄の続き	にも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照
* 31 H ===== N or			W C 5 11/10
* 引用文献の		の日の後に公表された文献	
・A)谷に関連	草のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表さ	された文献であって
	日前の出願または特許であるが、国際出願日	出願と矛盾するものではなく、著	発明の原理又は理論
リ络にか	表されたもの	の理解のために引用するもの	
	説に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明
日若しく	は他の特別な理由を確立するために引用する	の新規性又は進歩性がないと考え	えられるもの
文献(珥	祖を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、	当該文献と他の1以
「〇」口頭によ	る開示、使用、展示等に言及する文献	上の文献との、当業者にとって	明である組合せに
「P」国際出廊	日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性がないと考えられる「&」同一パテントファミリー文献	550
	のこれが上次である。	「包」同一ハアントノアミリー文献	
国際調査を完了		国際調査報告の発送日	
	05.04.2004	20. 4.	2004
		۷٠. ٦٠	÷~~.
	名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4J 2940
	特許庁(ISA/JP)	中川 淳子	4 J Z J 4 U
	便番号100-8915		
果京都	千代田区霞が関三丁目 4番 3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3455

			•		
匤	際	調	杳	彝	告

国際出願番号 PCT/JP2004/000100

C(続き).	関連すると認められる文献	047 000100
引用文献の カテゴリー*		関連する
РХ	JP 2003-009994 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.01.14 特許請求の範囲、【0021】 (ファミリーなし)	請求の範囲の番号
PΧ	JP 2003-128900 A (三菱樹脂株式会社) 200 3.05.08 特許請求の範囲、【0045】 (ファミリーな し)	1-7
P X	JP 2003-096321 A (トヨタ自動車株式会社) 20 03.04.03 特許請求の範囲、【0019】 (ファミリーな し)	1-7
РА	JP 2003-213150 A (有限会社共栄工業所、有限会社マサミ化学、株式会社かわむら) 2003.07.30 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
PA	JP 2003-226821 A (京都市、末広産業株式会社) 2003.08.15 特許請求の範囲、【0007】 (ファミリ ーなし)	1-7
PA	JP 2003-286402 A (東レ株式会社) 2003. 1 0. 10 特許請求の範囲、【0027】 (ファミリーなし)	1-7
	·	
	·	
·		

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)

管 T堀	語文の範囲の一部の部本は一されたとう。 一
法 第 8条	請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの2の続き)
成しなか	第3項(PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作った。
1	請求の範囲は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
	請求の範囲は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
	情求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 详って記載されていない。
第Ⅲ欄 务	ě明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)
	さるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
1	
し なった	Rの範囲1記載のケナフ繊維強化樹脂組成物は、JP 2002-356562 AおJP 2000-141524 Aに開示されているから、新規でないことが明らかと
はない	って、該ケナフ繊維強化樹脂組成物は先行技術の域を出ないから、特別な技術的事項で 、。
Ι そうし	でなると、請求の範囲の全てに、共通の特別な技術的事項は存在しないから、請求の - 一7は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。
1. □ 出	願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 範囲について作成した。
2. 区 追加	加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追 調査手数料の納付を求めなかった。
3. □ 出	願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. [] 出 さ	願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載 れている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
LJ 1	数料の異議の申立てに関する注意 自加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。 自加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。